

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Januar 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/00897 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C22C 38/38,
38/22, 38/20, 38/00, 38/44, 38/58, 1/04, B22F 1/00, C21D
6/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04823

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Mai 2000 (26.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
99/1172 24. Juni 1999 (24.06.1999) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPEIDEL, Markus
[DE/CH]; Seilersgrabeweg 6, CH-5413 Birmenstorf (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/00897 A1

(54) Title: NICKEL-POOR AUSTENITIC STEEL

(54) Bezeichnung: NICKELARMER AUSTENITISCHER STAHL

(57) Abstract: The invention relates to an nickel-poor austenitic steel containing iron and the following components: manganese: less than 9.0 % by weight; chrome: less than 16 and a maximum of 22, % by weight; nitrogen: more than 0.30 and a maximum of 0.70 % by weight; carbon: more than 0.08 and a maximum of 0.30 % by weight and silicon: less than 2.0 % by weight. The invention also relates to the production and utilization of said steel.

(57) Zusammenfassung: Nickelarmer austenitischer Stahl, der Eisen und folgende Bestandteile enthält: Mangan: weniger als 9,0 Gew.-%; Chrom: mindestens 16 und höchstens 22 Gew.-%; Stickstoff: mehr als 0,30 und höchstens 0,70 Gew.-%; Kohlenstoff: mehr als 0,08 und höchstens 0,30 Gew.-%; und Silicium: weniger als 2,0 Gew.-%; seine Herstellung und Verwendung.

Nickelarmer austenitischer Stahl

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen nickelarmen austenitischen Stahl, insbesondere einen nickel-, molybdän-, mangan- und kupferarmen austenitischen Stahl und seine Verwendung. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung aus derartigen

10 Stählen bestehender Gegenstände.

Der Begriff „Stahl“ bezeichnet hier wie üblich Eisen enthaltende Legierungen und schließt kohlenstoffhaltiges Eisen ein. Austenit ist strenggenommen eine Hochtemperaturmodifikation des Eisens mit flächenzentrierter kubischer Kristallstruktur („ γ -Eisen“), die zwischen 740°C und 1538°C thermodynamisch stabil ist und 0 bis maximal 2,1 Gew.-% (bei 1153°C) Kohlenstoff in Form einer festen Lösung enthält. Üblicherweise werden jedoch alle Stähle, die ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter aufweisen, als austenitische Stähle oder Austenite bezeichnet. Die kubisch-flächenzentrierte Austenitstruktur ist für viele Anwendungsgebiete von Stählen erforderlich oder zumindest gegenüber anderen Modifikationen (beispielsweise ferritischen oder martensitischen Stählen) vorteilhaft; Austenit ist beispielsweise nicht ferromagnetisch, was austenitische Stähle für elektrische oder elektronische Bauteile oder andere Anwendungen, bei denen das Auftreten magnetischer Abstoßungs- oder Anziehungskräfte unerwünscht ist - beispielsweise Uhren - anwendbar macht. Da Austenit jedoch eine Hochtemperaturmodifikation und bei niedrigeren Temperaturen thermodynamisch instabil ist, muss ein austenitischer Stahl gegen die Umwandlung in andere Modifikationen stabilisiert werden, damit er seine gewünschten austenitischen Eigenschaften auch bei Normaltemperatur behält. Dies kann beispielsweise durch Zusatz von Legierungselementen geschehen, die als Stabilisatoren der Austenitstruktur bekannt sind. Das am häufigsten für diesen Zweck benutzte Legierungselement ist Nickel, typischerweise in einer Menge von 8 bis 10 Gew.-%.

Andere Legierungsbestandteile werden verwendet, um andere Eigenschaften des Stahls (z. B. Korrosions- und Verschleißstabilität, Härte, Festigkeit oder Zähigkeit) in gewünschter Weise zu beeinflussen. Die Verwendung von bestimmten Legierungsbestandteilen führt jedoch häufig auch - meist mengenabhängig - zu bestimmten Nachteilen, denen in gewissem Rahmen durch Anpassung der Legierungszusammensetzung wieder entgegengewirkt werden kann. Beispielsweise tragen Kohlenstoff und Mangan in der Regel zur Stabilisierung der Austenitstruktur bei, verringern jedoch in zu hohen

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Mengen die Korrosionsbeständigkeit. Silicium ist eine häufig unvermeidbare Verunreinigung, wird teilweise als Sauerstofffänger auch bewusst zugesetzt, aber fördert die Bildung von δ -Ferrit. Chrom, Molybdän und Wolfram tragen entscheidend zur Korrosionsbeständigkeit bei, begünstigen jedoch ebenfalls die Bildung von δ -Ferrit. Stickstoff wiederum stabilisiert die Austenitstruktur und erhöht die Korrosionsstabilität, allzu hohe Stickstoffgehalte verringern jedoch die Zähigkeit des Stahls. Eine Schwierigkeit bei der Optimierung von Stahlzusammensetzungen ist, dass die Eigenschaften des Stahls sich nicht linear mit dem Gehalt an bestimmten Legierungsbestandteilen ändern, sondern schon bei kleinen Änderungen der Zusammensetzung sehr große Sprünge in den Werkstoffeigenschaften auftreten können. Ein weiterer Nachteil der Verwendung von Nichteisenmetallen als Legierungsbestandteile ist meist auch deren vergleichsweise hoher Preis.

Stähle und ihre Herstellung sind seit langem bekannt. Ein umfassender Überblick über die Technologie von Stählen ist beispielsweise unter dem Stichwort „Steel“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., 1999 Electronic Release, Wiley-VCH, D-69451 Weinheim, zu finden.

Nickelarme austenitische Stähle sind begehrte Werkstoffe für eine Reihe von Anwendungsgebieten. Ein zunehmend wichtiger werdendes Einsatzgebiet für derartige Stähle sind Gegenstände, die bei ihrer Verwendung in Berührung mit dem menschlichen oder tierischen Körper stehen, da diese Stähle naturgemäß keine Nickelallergie auslösen. Nickelallergien sind häufige Ursachen von Kontaktekzemen oder anderen allergischen Erscheinungen, die beim Kontakt mit Nickel enthaltenden Stählen, beispielsweise beim Tragen von Schmuck, Uhren oder Implantaten oder beim Gebrauch von medizinischen Instrumenten aus solchen Stählen auftreten. In zahlreichen Ländern werden deshalb Grenzwerte für den Nickelgehalt von Werkstoffen oder für deren Nickelabgabe beim Kontakt mit dem menschlichen oder tierischen Körper festgelegt werden oder sind bereits in Kraft. Es wird auch deshalb zunehmend wichtiger, möglichst viele nickelarme austenitische Stähle für möglichst viele Anwendungsgebiete zur Verfügung zu haben.

Es sind eine Reihe nickelarmer austenitischer Stähle bekannt, bis hin zu nickelfreien. In der Regel wird die austenitische Struktur in solchen Stählen durch das Element Stickstoff stabilisiert.

So offenbart AT-B-266 900 die Verwendung austenitischer, unmagnetischer Stähle zur Herstellung bewegter, insbesondere schwingend beanspruchter Maschinenteile, wobei die zu verwendenden Stähle lediglich in außerordentlich breiten Bereichen möglicher Zusam-

- mensetzungen definiert werden: 0 bis 20 Gew.-% Mn, 0 bis 30 Gew.-% Cr, 0 bis 5 Gew.-% Mo und/oder V, mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1,4 Gew.-% N, 0,02 bis 0,55 Gew.-% C, 0 bis 2 Gew.-% Si, 0 bis 25 Gew.-% Ni, Rest Eisen. Die
- 5 genannten breiten Bereiche decken unterschiedliche Stähle mit völlig unterschiedlichen Eigenschaften ab, Kriterien zur Auswahl bestimmter Stähle werden nicht gegeben, ebensowenig werden Maßnahmen zur Herstellung solcher Stähle gelehrt.
- 10 EP-A-875 591 lehrt die Verwendung eines korrosionsbeständigen weitgehend nickelfreien austenitischen Stahls mit den wesentlichen Bestandteilen 5 - 26 Gew.-% Mn, 11 - 24 Gew.-% Cr, 2,5 - 6 Gew.-% Mo, 0,2 - 2,0 Gew.-% N, 0,1 - 0,9 Gew.-% C, bis 0,5 Gew.-% Ni, Rest Fe, als Werkstoff zur Herstellung von Gegen-
- 15 ständen, die in Berührungskontakt mit Lebewesen stehen. DE-A-195 13 407 lehrt ebenso die Verwendung eines korrosionsbeständigen weitgehend nickelfreien austenitischen Stahls als Werkstoff zur Herstellung von Gegenständen, die in Berührungskontakt mit Lebewesen stehen. Dieser Stahl hat die wesentlichen Bestand-
- 20 teile 2 - 26 Gew.-% Mn, 11 - 24 Gew.-% Cr, 2,5 - 10 Gew.-% Mo, 0,55 - 1,2 Gew.-% N, unter 0,3 Gew.-% C, bis 0,5 Gew.-% Ni, Rest Fe. JP-A-07/150297 (Chemical Abstracts: Abstract No. 123:175994) offenbart einen Stahl der Zusammensetzung 10 - 25 Gew.-% Mn, 10 - 25 Gew.-% Cr, 5 - 10 Gew.-% Mo, 0,2 - 1 Gew.-% N, 0,05 -
- 25 0,5 Gew.-% C, bis 0,5 Gew.-% Si, Rest Fe, und seine Verwendung im Schiffbau. DE-A-196 07 828 lehrt einen Stahl der Zusammensetzung 8 - 15 Gew.-% Mn, 13 - 18 Gew.-% Cr, 2,5 - 6 Gew.-% Mo, 0,55 - 1,1 Gew.-% N, bis 0,1 Gew.-% C, bis 0,5 Gew.-% Ni, Rest Fe, und seine Verwendung für verschiedene Bauteile, insbesondere Genera-
- 30 tor-Kappenringe. Bei den in den genannten Schriften offenbarten Stählen wird die geforderte hohe Korrosionsfestigkeit mit einer vergleichsweise hohen Menge Molybdän, des mit Abstand teuersten unter den gängigen Legierungselementen, erkaufte.
- 35 DE-A-42 42 757 schlägt die Verwendung eines Stahls mit den wesentlichen Bestandteilen 21 - 35 Gew.-% Mn, 9 - 20 Gew.-% Cr, 0 - 7 Gew.-% Mo, 0,3 - 0,7 Gew.-% N, bis 0,015 Gew.-% C, bis 0,1 Gew.-% Ni, bis 0,5 Gew.-% Si, bis 0,02 Gew.-% P, bis 0,02 Gew.-% S und bis 4 Gew.-% Cu, Rest Fe, als Werkstoff zur Herstel-
- 40 lung von Gegenständen, die in Berührungskontakt mit Lebewesen stehen, vor. EP-A-422 360 offenbart die Verwendung eines Stahls der Zusammensetzung 17 - 20 Gew.-% Mn, 16 - 24 Gew.-% Cr, 0 - 3 Gew.-% Mo, 0,5 - 1,3 Gew.-% N, bis 0,20 Gew.-% C, Rest Fe, zur Herstellung von Bauteilen an Schienenfahrzeugen. EP-A-432 434
- 45 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungselementen aus einem Stahl der Zusammensetzung 17,5 - 20 Gew.-% Mn, 17,5 - 20 Gew.-% Cr, 0 - 5 Gew.-% Mo, 0,8 - 1,2 Gew.-% N, bis

- 0,12 Gew.-% C, 0,2 - 1 Gew.-% Si, bis 0,05 Gew.-% P, bis 0,015 Gew.-% S, bis 3 Gew.-% Ni, Rest Fe. DE-A-25 18 452 lehrt ein Verfahren zur Herstellung eines austenitischen Stahls mit 21 - 45 Gew.-% Mn, 10 - 30 Gew.-% Cr, 0,85 - 3 Gew.-% N, Rest Fe, 5 durch Aufstickung einer stickstofffreien oder -ärmeren Vorlegierung bei mindestens 925°C. Die in diesen Schriften gelehrtten Stähle enthalten zwar einen geringeren Molybdänanteil, aber einen relativ hohen Mangananteil, der die Korrosionseigenschaften negativ beeinflusst.
- 10 DE-A-24 47 318 lehrt einen austenitischen Stahl mit 15 bis 45 Gew.-% Mn, 10 bis 30 Gew.-% Cr, 0,85 bis 3 Gew.-% N, bis 1 Gew.-% C, 0 bis 2 Gew.-% Si und wenigstens einem aus den folgenden drei Legierungsbestandteilen: 1 - 3 Gew.-% Cu, 1 - 15 4 Gew.-% Ni und 1 - 5 Gew.-% Mo, wobei der Gehalt dieser letztgenannten sich zu 5 Gew.-% addiert, Rest Eisen; wobei die Legierungszusammensetzung bestimmte weitere Bedingungen erfüllen muss. Alternativ kann die Legierung frei von Cu und Ni sein, wenn ein vergleichsweise hoher Mangangehalt von mindestens 21 Gew.-% verwendet wird. Auch in diesem Stahl kann also nur auf Nickel verzichtet werden, wenn ein vergleichsweise hoher Molybdän- oder 20 Mangangehalt in Kauf genommen wird, und/oder mindestens 1 Gew.-% Kupfer enthalten ist.
- 25 EP-A-640 695 offenbart einen Stahl der Zusammensetzung 11 - 25 Gew.-% Mn, 10 - 20 Gew.-% Cr, bis 1 Gew.-% Mo, 0,05 - 0,55 Gew.-% N, bis 0,01 Gew.-% C, bis 0,5 Gew.-% Ni, bis 1 Gew.-% Si, Rest Fe, und seine Verwendung zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, die in Berührungskontakt mit der Haut von Lebewesen 30 stehen. JP-A-07/157847 lehrt einen Stahl der Zusammensetzung 9 - 20 Gew.-% Mn, 12 - 20 Gew.-% Cr, 1 - 5 Gew.-% Mo, 0,1 - 0,5 Gew.-% N, 0,01 - 0,6 Gew.-% C, 0,05 - 2,0 Gew.-% Si, 0,05 - 4 Gew.-% Cu, Rest Fe, und seine Verwendung zur Herstellung von Uherschalen. JP-A-06/116 683 (Chemical Abstracts: Abstract No. 35 121:138554) offenbart einen Stahl mit 5 - 23 Gew.-% Mn, 13 - 22 Gew.-% Cr, bis 5 Gew.-% Mo, 0,2 - 0,6 Gew.-% N, 0,05 - 0,2 Gew.-% C, bis 0,1 Gew.-% In, bis 15 Gew.-% Ni, Rest Fe. Die in diesen Schriften offenbarten Stähle enthalten - zumindest in Teilbereichen ihrer möglichen Zusammensetzungen - vergleichsweise 40 wenig Molybdän und Mangan, ihre Korrosionsstabilität ist jedoch unbefriedigend.

Es bestand die Aufgabe, einen nickelarmen, vorzugsweise nickelfreien austenitischen Stahl zu finden. Der Stahl sollte - auch 45 aus Kostengründen - vergleichsweise wenig andere Legierungselemente enthalten, insbesondere sollte er arm an Molybdän, Mangan und Kupfer sein, und dennoch ausgezeichnete Werkstoffeigenschaften

ten aufweisen, insbesondere hoch korrosionsbeständig sein und hohe Festigkeit aufweisen.

Demgemäß wurde ein nickelarmer austenitischer Stahl gefunden, der 5 Eisen und folgende Bestandteile enthält:

10 Mangan: weniger als 9,0 Gew.-%;
Chrom: mindestens 16 und höchstens 22 Gew.-%;
Stickstoff: mehr als 0,30 und höchstens 0,70 Gew.-%;
Kohlenstoff: mehr als 0,08 und höchstens 0,30 Gew.-%; und
Silicium: weniger als 2,0 Gew.-%.

Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus diesem Stahl gefunden.

15 Angaben in Gew.-% beziehen sich auf die Zusammensetzung des fertigen Stahls.

Der erfindungsgemäße Stahl ist nickelarm und vorzugsweise nickel-
20 frei, austenitisch, ein gut herstell- und verarbeitbarer und hoch korrosionsfester Werkstoff. Besonders hervorzuheben ist jedoch seine hohe Festigkeit und Zähigkeit, die ihn gemeinsam mit seiner hohen Korrosionsbeständigkeit insbesondere für Anwendungen im Hoch- oder Tiefbau, und ganz besonders für lasttragende Bauteile
25 anwendbar macht.

Der erfindungsgemäße Stahl ist nickelarm, d.h. ihm wird Nickel, wenn überhaupt, nur in vergleichsweise geringen Mengen, im allgemeinen höchstens 2 Gew.-%, beispielsweise höchstens 1 Gew.-%, zu-
30 gesetzt. Vorzugsweise ist der erfindungsgemäße Stahl nickelfrei, d.h. frei von absichtlich zugesetztem Nickel. (Nickelfreiheit ist folglich ein Spezialfall der Nickelarmut.) Nickel ist meist als unvermeidliche Verunreinigung in geringen Mengen oder Spuren enthalten, häufig aufgrund der allgemeinen Verwendung von Stahl-
35 schrott als Rohstoff zur Gewinnung von Eisen oder Rohstahl. Im allgemeinen enthält der erfindungsgemäße Stahl in seiner nickelfreien Ausführungsform deshalb weniger als 2,0 Gew.-% Nickel, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% Nickel und in besonders bevorzugter Weise weniger als 0,5 Gew.-% Nickel. In ganz besonders be-
40 vorzugter Weise enthält er weniger als 0,3 Gew.-% Nickel. Ein Stahl mit derartig niedrigen Nickelgehalten gibt auch in dauern- dem Kontakt mit dem menschlichen oder tierischen Körper so wenig Nickel ab, dass keine Sensibilisierung oder Allergie zu befürchten ist. Vor allem in Anwendungsbereichen, in denen keine Nickel-
45 allergien zu befürchten sind, beispielsweise als Baustahl, kann

Nickel jedoch auch innerhalb der genannten Grenzen zugesetzt werden, um gewünschte Werkstoffeigenschaften einzustellen.

Der erfindungsgemäße Stahl enthält weniger als 9,0 Gew.-% Mangan, 5 bevorzugterweise höchstens 8,5 Gew.-% Mangan und in besonders bevorzugter Weise höchstens 4,9 Gew.-% Mangan. Er enthält ferner mindestens 16 Gew.-% Chrom, bevorzugterweise mindestens 20 Gew.-%, und höchstens 22 Gew.-%, bevorzugterweise höchstens 21 Gew.-% Chrom. Sein Gehalt an Stickstoff beträgt mehr als 0,30, 10 vorzugsweise mindestens 0,4, und höchstens 0,70 und bevorzugterweise höchstens 0,55 Gew.-%; und sein Gehalt an Kohlenstoff beträgt mehr als 0,08, vorzugsweise mindestens 0,12, beispielsweise 0,15, und höchstens 0,30 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Summe an Kohlenstoff und Stickstoff mindestens 0,55 Gew.-%. Diese Legierungselemente liegen im wesentlichen in fester Lösung, also atomar fein verteilt im austenitischen Gitter, und nicht als Carbide, Nitride oder intermetallische Phasen vor.

- 20 Ein geringer Zuschlag von weiteren Legierungselementen, die häufig zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften für bestimmte Anwendungen oder als gängiger Zuschlag bei der Stahlherstellung verwendet werden, beeinträchtigt die Werkstoffeigenschaften des erfindungsgemäßen Stahls in der Regel nicht. Insbesondere kann er 25 Kupfer in einer Menge von weniger als 2,0, beispielsweise weniger als 1,0, bevorzugterweise weniger als 0,5 Gew.-% enthalten. Er kann beispielsweise auch Wolfram in einer Menge von weniger als 2,0, vorzugsweise höchstens 1,0 Gew.-% und Silicium in einer Menge von weniger als 2,0, beispielsweise 0,2 Gew.-% enthalten. 30 Sofern Molybdän nicht nur als unvermeidbare Verunreinigung im erfindungsgemäßen Stahl enthalten ist, sondern absichtlich zugesetzt wird, enthält der erfindungsgemäße Stahl im allgemeinen weniger als 2,0 Gew.-% Molybdän, vorzugsweise weniger als 1,0 Gew.-% Molybdän.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der erfindungsgemäße Stahl aus Eisen, unvermeidbaren Verunreinigungen und folgenden Bestandteilen:

- | | | |
|----|--------------|--|
| 40 | Mangan: | weniger als 9,0 Gew.-%; |
| | Chrom: | mindestens 16 und höchstens 22 Gew.-%; |
| | Nickel: | weniger als 2,0 Gew.-%; |
| | Stickstoff: | mehr als 0,30 und höchstens 0,70 Gew.-%; |
| | Kohlenstoff: | mehr als 0,08 und höchstens 0,30 Gew.-%; |
| 45 | Silicium: | weniger als 2,0 Gew.-%; |
| | Molybdän: | weniger als 2,0 Gew.-%; |

Kupfer: weniger als 2,0 Gew.-%; und
 Wolfram: weniger als 2,0 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht der erfindungsgemäße Stahl aus Eisen, unvermeidbaren Verunreinigungen und folgenden Bestandteilen:

10 Mangan: weniger als 9,0 Gew.-%;
 Chrom: mindestens 20 und höchstens 22 Gew.-%;
 Nickel: weniger als 1,0 Gew.-%;
 Stickstoff: mehr als 0,30 und höchstens 0,70 Gew.-%;
 Kohlenstoff: mehr als 0,12 und höchstens 0,30 Gew.-%;
 Silicium: weniger als 2,0 Gew.-%;
 Molybdän: weniger als 1,0 Gew.-%;
 15 Kupfer: weniger als 1,0 Gew.-%; und
 Wolfram: weniger als 1,0 Gew.-%.

Der erfindungsgemäße Stahl ist außerordentlich korrosionsbeständig. Die Korrosionsbeständigkeit, ausgedrückt als kritische
 20 Spaltkorrosionstemperatur, nimmt mit folgender Wirksumme an Legierungselementen im Stahl zu:

$$\text{Wirksumme} = \text{Cr} + 3,3 \text{ Mo} + 20 \text{ C} + 20 \text{ N} - 0,5 \text{ Mn} - 0,2 \text{ Ni},$$

25 wobei das Elementsymbol für den Gehalt des Stahls an diesem Element in Gew.-% steht. In Anwendungen, in denen die Korrosionsbeständigkeit des Stahls im Vordergrund steht, wird daher die Zusammensetzung des Stahls in den Grenzen, die durch seine sonstigen geforderten Werkstoffeigenschaften vorgegeben sind (Festigkeit, Zähigkeit usw.), auf eine möglichst hohe Wirksumme hin optimiert. Bevorzugt sind in diesen Fällen ein niedriger Mangan- und Nickel- und ein hoher Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt.

35 Werkstücke aus dem erfindungsgemäßen Stahl sind vielseitig einsetzbar. (Da der erfindungsgemäße Stahl gegenständlich ist und daher stets eine geometrische Form aufweist, sind die Begriffe „der Stahl“ und „ein Werkstück oder Gegenstand aus diesem Stahl“ in aller Regel bedeutungsgleich.)

40 Werkstücke aus dem erfindungsgemäßen Stahl werden insbesondere dort verwendet, wo hohe Korrosionsbeständigkeit, Festigkeit und/oder Zähigkeit gefordert sind und/oder eine Abgabe von Nickel nicht toleriert werden kann. Ein typisches Verwendungsgebiet für den erfindungsgemäßen Stahl ist die Herstellung von Gegenständen,
 45 die in zumindest gelegentlichem Kontakt mit dem menschlichen oder tierischen Körper stehen, beispielsweise Brillen, Uhren, Schmuck, Implantate, Dentalimplantate, metallische Teile in Kleidung wie

etwa Gürtelschließen, Haken und Ösen, Nadeln, Sicherheitsnadeln, Bettgestelle, Geländer, Griffe, Scheren, Besteck, medizinische Instrumente wie etwa Injektionsnadeln, Skalpelle oder sonstiges Operationsbesteck.

- 5 Die überraschend hohe Korrosionsbeständigkeit, Festigkeit und Zähigkeit des erfindungsgemäßen Stahls eröffnet aber auch Anwendungsgebiete, in denen Nickelarmut keine oder eine nur geringe Rolle spielt. Er wird beispielsweise im Hoch- und Tiefbau eingesetzt, etwa zur Herstellung von Armierungseisen für Stahlbeton, Befestigungselementen wie Schrauben, Bolzen, Nieten, Nägeln, Dübeln oder Seilen, Verankerungselementen, Scharnieren, Felsankern, tragenden Strukturen, Fassadenelementen, Zierelementen oder als Vorspannstahl, etwa in Form von Stangen, Drähten oder Litzen. Er wird ebenso als Werkstoff zur Herstellung von technischen Apparaten verwendet, beispielsweise von Apparaten oder Rohrleitungen in der Erdöl- und Erdgasexploration und -förderung, bei der zugehörigen Meerestechnik (ocean engineering) wie auch im Schiffbau, oder in der Petrochemie. Weiterhin wird er als Werkstoff in der Verkehrstechnik verwendet, beispielsweise für Bauteile von Anlagen und Verkehrsmitteln für den Verkehr zu Wasser, zu Lande und in der Luft. Ferner wird er im Maschinen- und Anlagenbau verwendet, beispielsweise für Energie- und Kraftwerkstechnik oder für elektrische und elektronische Geräte. Der erfindungsgemäße Stahl wird darüber hinaus als metallische Binderphase von Hartstoffen in Hartstoff-Sinterformteilen verwendet.

- Für manche der genannten Anwendungen, insbesondere dort, wo Ferromagnetismus nicht stört, kann es ausreichend sein, den erfindungsgemäßen Stahl nur als Oberflächenschicht aufzubringen oder zu erzeugen. Verfahren dazu sind bekannt, beispielsweise das Plattieren eines Werkstücks mit einem dünnen Überzug des erfindungsgemäßen Stahls, oder das nur teilweise Aufsticken eines Werkstücks aus einer stickstofffreien oder stickstoffärmeren Vorlegierung.

- Hergestellt und/oder zum gewünschten Werkstück geformt wird der erfindungsgemäße Stahl mit bekannten Methoden der Stahlherstellung, beispielsweise durch druckfreies Erschmelzen, Elektro-schlacke-Umschmelzen, Druck-Elektroschlacke-Umschmelzen, Vergießen der Schmelze, Schmieden, Heiß- und/oder Kaltverformung, Pulvermetallurgie, beispielsweise Pressen und Sintern oder Pulverspritzguss, was beides mit einem Pulver einheitlicher erfindungsgemäßer Zusammensetzung oder nach der bekannten master-alloy-Technik möglich ist, oder gegebenenfalls mit nachträglichem Aufsticken einer stickstofffreien oder stickstoffarmen Vorlegierung, sofern die genannten schmelz- und pulvermetallurgischen Verfahren

nicht unter ausreichendem Stickstoffpartialdruck durchgeführt wurden. Die Bildung von Carbiden, Nitriden und intermetallischen Phasen wird in ebenso bekannter Weise durch Wärmebehandlung vermieden oder rückgängig gemacht. Eine besonders hohe Festigkeit

5 von Werkstücken aus dem erfindungsgemäßen Stahl wird durch Lösungsglühen, Abschreckung von der Lösungsglüh-temperatur und Kaltverformung erreicht. Wahlweise wird das Werkstück anschließend angelassen. Überraschenderweise beeinträchtigt Kaltverformung die Beständigkeit gegen Spaltkorrosion nicht.

10

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von aus dem erfindungsgemäßen Stahl bestehenden Gegenständen ist die Pulvermetallurgie. Dazu wird ein Pulver aus dem erfindungsgemäßen Stahl oder einer stickstofffreien oder stickstoffärmeren Vorlegierung in eine Form

15 gebracht, beispielsweise durch Pressen, aus der Form entfernt und gesintert. Während der Sinterung oder in einem anschließenden zusätzlichen Verfahrensschritt wird, falls eine stickstofffreie oder stickstoffärmere Vorlegierung verwendet wurde, durch Aufsticken der erforderliche Stickstoffgehalt eingestellt.

20

Es ist dabei nicht zwingend notwendig, den Stahl oder seinen stickstofffreien oder stickstoffärmeren Vorläufer als einheitliche Legierung einzusetzen. Ebenso können die Bestandteile des Stahls oder seines Vorläufers in Form einer pulverförmigen Mischung der Legierungselemente oder als Gemisch verschiedener Legierungen und/oder Reinelementen vorliegen, aus dem sich nach der

25 „master alloy“-Technik beim Sintervorgang durch Diffusion eine Legierung der gewünschten Bruttozusammensetzung bildet. Beispielsweise kann ein Gemisch aus reinem Eisenpulver und einem Legierungspulver, das die übrigen Legierungselemente und wahlweise

30 auch noch Eisen enthält, eingesetzt werden.

Ein wesentlicher Nachteil einfacher pulvermetallurgischer Formgebungsverfahren wie etwa Pressen in eine Form ist, daß damit nur

35 Formkörper mit einer vergleichsweise einfachen äußeren Form hergestellt werden können. Ein anderes bekanntes pulvermetallurgisches Verfahren, das insbesondere zur Herstellung von Formkörpern mit komplexer Geometrie geeignet ist, ist der Pulverspritzguss. Dazu wird das Stahlpulver, ein stickstofffreier oder stickstoff-

40 ärmerer Vorläufer mit einem Thermoplasten, der in der Pulverspritzguss-Technologie üblicherweise „Binder“ genannt wird, und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen vermischt, so daß insgesamt eine thermoplastische Spritzgussmasse („Feedstock“) entsteht.

45 Die thermoplastische Spritzgussmasse wird mit der aus der Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe bekannten Spritzgusstechnologie in eine Form spritzgegossen, aus dem spritzgegossenen Kör-

per („Grünling“) wird anschließend der thermoplastische Pulverspritzguss-Binder entfernt („Entbinderung“), und der von diesem Binder befreite Körper („Braunling“) zum fertigen Sinterformkörper gesintert, und gegebenenfalls der gewünschte Stickstoffgehalt durch Nitridierung („Aufstickung“) mittels Wärmebehandlung in einer Stickstoff enthaltenden Ofenatmosphäre eingestellt. Vorzugsweise wird der Stickstoffgehalt durch Nitridierung während der Sinterung oder unmittelbar vor oder nach dieser, ohne zeitliche Entnahme des Sinterformteils aus dem Sinterofen oder Abkühlung unter die Sinter- oder die Nitridierungstemperatur eingestellt. Das Hauptproblem bei diesen Verfahren ist die Entbinderung, die üblicherweise thermisch durch Pyrolyse des Thermoplasten durchgeführt wird, wobei häufig Risse im Werkstück entstehen. Vorteilhafterweise wird daher ein bei niedrigen Temperaturen katalytisch entfernbarer Thermoplast verwendet.

Zur Herstellung und Verarbeitung des erfindungsgemäßen Stahls geeignete Metallpulverspritzgussverfahren und Feedstocks dafür sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise lehrt EP-A 413 231 ein katalytisches Entbinderungsverfahren, EP-A 465 940 und EP-A 446 708 offenbaren Feedstocks für die Herstellung metallischer Formkörper. W.-F. Bähre, P. J. Uggowitzer und M. O. Speidel: „Competitive Advantages by Near-Net-Shape-Manufacturing“ (Hrsg. H.-D. Kunze), Deutsche Gesellschaft für Metallurgie, Frankfurt, 1997 (ISBN 3-88355-246-1) sowie H. Wohlfrohm, M. Blömacher, D. Weinand, E.-M. Langer und M. Schwarz: „Novel Materials in Metal Injection Molding“, Proceedings of PIM-97 - 1st European Symposium on Powder Injection Moulding, Munich Trade Fair Centre, Munich, Germany, October 15-16, 1997, European Powder Metallurgy Association 1997, (ISBN 1-899072-05-5) beschreiben Pulverspritzgussverfahren zur Herstellung von nickelfreien stickstoffhaltigen Stählen unter Aufstickung während des Sintervorgangs. Die internationale Patentanmeldung PCT/EP/99/09136 (internationales Anmeldedatum 25.11.99, Prioritätsanmeldung DE 19855422.2 vom 01.12.98) lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Hartstoff-Sinterformteilen mit einem nickelfreien austenitischen Stahl als metallische Binderphase der Hartstoffe.

Das Pulverspritzgussverfahren unterscheidet sich in der Durchführung von üblichen pulvermetallurgischen Verfahren wie Pressen und Sintern durch die Art der Formgebung und den dadurch bedingten zusätzlichen Schritt zur Entfernung des zur Formgebung verwendeten thermoplastischen Pulverspritzguss-Binders. Sinterung und Nitridierung werden jedoch bei allen pulvermetallurgischen Verfahren auf gleiche Weise durchgeführt.

Der erfindungsgemäße Stahl, sein Vorläufer oder deren Bestandteile werden in Form feiner Pulver eingesetzt. Die eingesetzten mittleren Partikelgrößen liegen üblicherweise im Bereich unter 100 Mikrometer, vorzugsweise unter 50 Mikrometer, und in besonders bevorzugter Form unter 20 Mikrometer, und im allgemeinen oberhalb von 0,1 Mikrometer. Derartige Metallpulver sind kommerziell erhältlich oder können auf jede bekannte Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Carbonylzersetzung, Wasser- oder Gasverdüsung.

10

Zur Durchführung des Pulverspritzgussverfahrens wird der erfindungsgemäße Stahl, sein Vorläufer oder deren Bestandteile mit einem thermoplastischen, nichtmetallischen Material als Pulverspritzguss-Binder vermischt und so die Pulverspritzgussmasse hergestellt. Geeignete Thermoplasten zur Herstellung von Spritzgussmassen sind bekannt. Meist werden thermoplastische Kunststoffe verwendet, beispielsweise Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen oder Polyether wie Polyethylenoxid („Polyethylenglykol“). Bevorzugt ist die Verwendung solcher Thermoplaste, die sich katalytisch bei vergleichsweise niedriger Temperatur aus dem Grünling entfernen lassen. Bevorzugterweise wird als Basis des Thermoplasten ein Polyacetalkunststoff verwendet, und in besonders bevorzugter Form Polyoximethylen („POM“, Paraformaldehyd, Paraldehyd) verwendet. Der Spritzgussmasse werden wahlweise noch Hilfsstoffe zur Verbesserung ihrer Verarbeitungseigenschaften beigemischt, beispielsweise Dispergierhilfsmittel. Vergleichbare thermoplastische Massen und Verfahren zu ihrer Herstellung und Verarbeitung durch Spritzguss und katalytische Entbinderung sind bekannt und beispielsweise in EP-A 413 231, EP-A 446 708, EP-A 444 475 und EP-A 800 882 und insbesondere EP-A 465 940 und deren US-Äquivalent US 5,362,791 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Eine bevorzugte erfindungsgemäße Spritzgussmasse besteht aus:

35

a) 40 bis 70 Vol.-% des in den Ansprüchen 1, 2 oder 3 definierten Stahls, eines stickstofffreien oder stickstoffärmeren Vorläufers dieses Stahls oder einer Mischung der Bestandteile des Stahls oder seines Vorläufers, in Pulverform mit einer mittleren Partikelgröße von mindestens 0,1 Mikrometer, und höchstens 100, bevorzugterweise höchstens 50 und in besonders bevorzugter Weise höchstens 20 Mikrometer;

40

b) 30 bis 60 Vol.-% einer Mischung aus

45

b1) 50 bis 100 Gew.-% eines Polyoximethylenhomo- oder -copolymerisats und

b2) 0 bis 50 Gew.-% eines mit b1) nicht mischbaren Polymerisats, das sich thermisch ohne Rückstand entfernen läßt oder eine Mischung solcher Polymeren

5 als thermoplastischer Binder des Pulvers a), und

c) 0 bis 5 Vol.-% eines Dispergierhilfsmittels.

Selbstverständlich ergänzen sich die Komponenten dabei zu
10 100 Vol.-%.

Die Polyoximethylenmono- und -copolymere sowie ihre Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Die Homopolymerisate werden üblicherweise durch Polymerisation (meist
15 katalysierte Polymerisation) von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt. Zur Herstellung von Polyoximethylencopolymeren wird oder werden bequemerweise ein cyclischer Ether oder mehrere cyclische Ether als Comonomer gemeinsam mit Formaldehyd und/oder Trioxan in die Polymerisation eingesetzt, so daß die Polyoximethylenkette
20 mit ihrer Folge von $(-OCH_2)$ -Einheiten von Einheiten unterbrochen wird, in denen mehr als ein Kohlenstoffatom zwischen zwei Sauerstoffatomen angeordnet ist. Beispiele für als Comonomere geeignete cyclische Ether sind Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan, Dioxepan, lineare Oligo- und
25 Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan sowie Oximethylen-terpolymerisate.

Als Komponente b2) eignen sich grundsätzlich Polymerisate, die mit dem Polyoximethylenhomo- oder -compolymerisat b1) nicht
30 mischbar sind. Derartige Polymerisate und ihre Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

Bevorzugte Polymerisate dieser Art sind Polyolefine, vinylaromatische Polymere, Polymerisate von Vinylestern aliphatischer C_1 -
35 C_8 -Carbonsäuren, Polymerisate von Vinylalkylethern mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkylgruppe oder Polymerisate von Methacrylsäureestern mit mindestens 70 Gew.-% Einheiten, die sich von Methacrylsäureestern ableiten oder deren Mischungen.

40 Geeignete Polyolefine sind beispielsweise Polymerisate von Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen, insbesondere 2, 3 oder 4 C-Atomen, sowie deren Copolymerisate. Besonders bevorzugt sind Polyethylen und Polypropylen sowie deren Copolymere. Derartige Polymere sind Massenprodukte, weit verbreitete Handelswaren und daher dem Fach-
45 mann bekannt. Geeignete vinylaromatische Polymerisate sind beispielsweise Polystyrol und Poly- α -methylstyrol sowie deren Copolymere mit bis zu 30 Gew.-% Comonomeren aus der Gruppe der Acryl-

säureester sowie Acryl- oder Methacrylnitril. Auch derartige Polymerisate sind gängige Handelswaren. Geeignete Polymerisate von Vinylestern aliphatischer C₁-C₈-Carbonsäuren sind beispielsweise Polyvinylacetat oder Polyvinylpropionat, geeignete Polymerisate von C₁-C₈-Vinylalkylethern sind beispielsweise Polyvinylmethylether oder Polyvinylethylether. Als Polymerisate von Methacrylsäureestern mit mindestens 70 Gew.-% Einheiten, die sich von Methacrylsäureestern ableiten, werden beispielsweise Copolymere mit mindestens 70 Gew.-% Methacrylsäureestern von C₁-C₁₄-Alkoholen, insbesondere Methyl-methacrylat und/oder Ethyl-methacrylat, als Monomereinheiten verwendet. Als andere Comonomere können beispielsweise 0-30 Gew.-%, vorzugsweise 0-20 Gew.-% Acrylsäureester, vorzugsweise Methylacrylat und/oder Ethylacrylat verwendet werden.

15 Komponente c) ist ein Dispergierhilfsmittel. Dispergierhilfsmittel sind weit verbreitet und dem Fachmann bekannt. Im allgemeinen kann jedes Dispergierhilfsmittel verwendet werden, das zur Verbesserung der Homogenität der Spritzgussmasse führt. Bevorzugte Dispergierhilfsmittel sind oligomeres Polyethylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 400, Stearinsäure, Hydroxistearinsäure, Fettalkohole, Fettalkoholsulfonate und Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid. Als Dispergierhilfsmittel kann auch ein Gemisch verschiedener Substanzen mit dispergierenden Eigenschaften verwendet werden.

Das Metallpulver wird - beim Pulverspritzgussverfahren nach vorheriger Vermischung mit dem thermoplastischen Binder und gegebenenfalls mit den Hilfsstoffen - mit einem Formgebungswerkzeug, beispielsweise einer Presse, in eine Form gebracht, die zur Vermeidung etwaiger aufwendiger Nachbearbeitungen des fertigen Sinterformteils seiner gewünschten geometrischen Endform möglichst nahe kommt. Bei der Sinterung tritt bekanntlich ein Schwund der Werkstücke auf, der üblicherweise durch entsprechend größere Dimensionierung der Formteile vor Sinterung kompensiert wird.

Die Verformung der Pulverspritzguss-Feedstocks erfolgt auf konventionelle Weise mit üblichen Spritzgussmaschinen. Die Formkörper werden auf übliche Weise, beispielsweise durch Pyrolyse, vom thermoplastischen Pulverspritzguss-Binder befreit („Entbindung“). Aus der bevorzugten erfindungsgemäßen Spritzgussmasse wird der Binder vorzugsweise katalytisch entfernt, indem die Grünlinge auf bekannte Weise mit einer gasförmigen Säure enthaltenden Atmosphäre wärmebehandelt werden. Diese Atmosphäre wird durch Verdampfen einer Säure mit ausreichendem Dampfdruck hergestellt, bequemerweise durch Durchleiten eines Trägergases, insbesondere Stickstoff, durch ein Vorratsgefäß mit einer Säure, vor-

teilhafterweise Salpetersäure, und anschließendes Einleiten des säurehaltigen Gases in den Entbinderofen. Die optimale Säurekonzentration im Entbinderofen ist von der gewünschten Stahlzusammensetzung und von den Dimensionen des Werkstücks abhängig und wird im Einzelfall durch Routineversuche ermittelt. Im allgemeinen wird zur Entbinderung eine Behandlung in einer derartigen Atmosphäre bei Temperaturen im Temperaturbereich von 20°C bis 180°C über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 24 Stunden genügen. Nach der Entbinderung etwaige noch vorhandene Reste des thermoplastischen Binders und/oder der Hilfsstoffe werden beim Aufheizen auf Sintertemperatur pyrolysiert und dadurch vollständig entfernt.

Nach der Formgebung - und beim Spritzgussverfahren anschließender Entfernung des Binders - wird der Formling in einem Sinterofen zum Sinterformteil gesintert und, falls ein stickstofffreier oder stickstoffärmerer Vorläufer des erfindungsgemäßen Stahls verwendet wurde, wird durch Nitridierung der gewünschte Stickstoffgehalt eingestellt.

Die zur Sinterung und gegebenenfalls zur Nitridierung optimale Zusammensetzung der Ofenatmosphäre und die optimale Temperaturführung hängen von der exakten chemischen Zusammensetzung des eingesetzten oder herzustellenden Stahls oder seines Vorläufers, insbesondere seinem Stickstofflösungsvermögen, und von der Korngröße der eingesetzten Pulver ab. Im allgemeinen sind sowohl die Erhöhung des Stickstoffpartialdrucks in der Ofenatmosphäre als auch die Absenkung der Temperatur direkt mit höheren Stickstoffgehalten im Stahl korreliert. Da aber mit einer Absenkung der Temperatur nicht nur der Sintervorgang selbst verlangsamt wird, sondern auch die Diffusionsgeschwindigkeit des Stickstoffs im Stahl sinkt, dauert der Sinter- und/oder Nitridierungsvorgang bei niedrigerer Temperatur entsprechend länger. Die zur Erzielung eines bestimmten gewünschten Stickstoffgehalts in einem homogenen, dichten Sinterformteil optimale Kombination von Ofenatmosphäre, insbesondere dem Stickstoffpartialdruck, Temperatur und Dauer von Sinterung und/oder Nitridierung sind im Einzelfall anhand weniger Routineversuche leicht zu ermitteln. Derartige Sinterverfahren sind beispielsweise in den Publikationen von Bähre et al. sowie Wohlfrohm et al. beschrieben. Auf diese beiden Veröffentlichungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Üblicherweise werden Stickstoffpartialdrücke in der Ofenatmosphäre von mindestens 0,1, vorzugsweise mindestens 0,25 bar, angewandt. Dieser Stickstoffpartialdruck beträgt im allgemeinen höchstens 2 bar, vorzugsweise höchstens 1 bar. Die Ofenatmosphäre kann aus reinem Stickstoff bestehen oder auch Inertgase wie Argon

und/oder reaktive Gase wie Wasserstoff enthalten. Meist ist es vorteilhaft, als Ofenatmosphäre eine Mischung aus Stickstoff und Wasserstoff zu verwenden, um möglicherweise störende oxidische Verunreinigungen der Metalle zu entfernen. Der Wasserstoffanteil, 5 sofern vorhanden, beträgt im allgemeinen mindestens 5 Vol.-%, vorzugsweise mindestens 15 Vol.-%, und im allgemeinen höchstens 50 Vol.-%, vorzugsweise höchstens 30 Vol.-%. Falls gewünscht, kann diese Ofenatmosphäre zusätzlich auch Inertgase, beispielsweise Argon, enthalten. Die Ofenatmosphäre sollte vorzugsweise 10 weitgehend trocken sein, im allgemeinen ist dazu ein Taupunkt von - 40°C ausreichend.

Der (absolute) Druck im Sinter- und/oder Nitridierungsofen beträgt üblicherweise mindestens 100 mbar, vorzugsweise mindestens 15 250 mbar. Er beträgt ferner im allgemeinen höchstens 2,5 bar, vorzugsweise höchstens 2 bar. In besonders bevorzugter Weise wird bei Normaldruck gearbeitet.

Die Sinter- und/oder Nitridierungstemperatur beträgt im allgemeinen mindestens 1000°C, vorzugsweise mindestens 1050°C und in besonders bevorzugter Weise mindestens 1100°C. Sie beträgt ferner im allgemeinen höchstens 1450°C, vorzugsweise höchstens 1400°C und in besonders bevorzugter Weise höchstens 1350°C. Die Temperatur kann während des Sinter- und/oder Nitridierungsvorgangs variiert werden, beispielsweise, um das Werkstück erst bei einer höheren Temperatur vollständig oder weitgehend dicht zu sintern und anschließend bei einer niedrigeren Temperatur den gewünschten Stickstoffgehalt einzustellen. 25

Die optimalen Aufheizraten werden durch einige Routineversuche leicht ermittelt, üblicherweise betragen sie mindestens 1°C pro Minute, vorzugsweise mindestens 2°C pro Minute und in besonders bevorzugter Weise mindestens 3°C pro Minute. Aus wirtschaftlichen Erwägungen wird im allgemeinen eine möglichst hohe Aufheizrate 35 angestrebt, um einen negativen Einfluß auf die Qualität der Sinterung und/oder Nitridierung zu vermeiden, wird jedoch meist eine Aufheizrate unterhalb von 20°C pro Minute einzustellen sein. Unter Umständen ist es vorteilhaft, während des Aufheizens auf die Sinter- und/oder Nitridierungstemperatur eine Wartezeit bei einer 40 Temperatur, die unterhalb der Sinter- und/oder Nitridierungstemperatur liegt, einzuhalten, beispielsweise über einen Zeitraum von 30 Minuten bis zwei Stunden, beispielsweise eine Stunde, eine Temperatur im Bereich von 500°C bis 700°C, beispielsweise 600°C, zu halten.

45

Die Sinter- und/oder Nitridierungsdauer, also die Haltezeit bei Sinter- und/oder Nitridierungstemperatur, wird im allgemeinen so eingestellt, daß die Sinterformteile sowohl ausreichend dicht gesintert als auch ausreichend homogen nitridiert sind. Bei üblichen Sinter- und/oder Nitridierungstemperaturen, Stickstoffpartialdrücken und Formteilgrößen beträgt die Sinter- und/oder Nitridierungsdauer im allgemeinen mindestens 30 Minuten und vorzugsweise mindestens 60 Minuten. Diese Dauer des Sinter- und/oder Nitridierungsvorgangs bestimmt die Produktionsrate mit, deshalb wird die Sinterung und/oder Nitridierung vorzugsweise so durchgeführt, daß der Sinter- und/oder Nitridierungsvorgang aus wirtschaftlicher Sicht nicht unbefriedigend lang dauert. Im allgemeinen wird der Sinter- und Nitridierungsvorgang (ohne die Aufheiz- und Abkühlphasen) nach höchstens 10 Stunden abgeschlossen werden können.

Der Sinter-und/oder Nitridierungsvorgang wird durch Abkühlen der Sinterformteile beendet. Je nach der Zusammensetzung des Stahls kann ein bestimmtes Abkühlverfahren erforderlich sein, beispielsweise ein möglichst schnelles Abkühlen, um Hochtemperaturphasen zu erhalten oder die Entmischung der Komponenten des Stahls zu verhindern. Im allgemeinen ist es auch aus wirtschaftlichen Überlegungen wünschenswert, möglichst schnell abzukühlen, um eine hohe Produktionsrate zu erreichen. Die Obergrenze der Abkühlrate ist erreicht, wenn in wirtschaftlich unbefriedigend hoher Menge Sinterformteile mit durch zu schnelles Abkühlen bedingten Fehlern wie Springen, Reißen oder Verformung auftreten. Die optimale Abkühlrate wird demnach in wenigen Routineversuchen leicht ermittelt. Im allgemeinen ist es empfehlenswert, Abkühlraten von mindestens 100°C pro Minute zu verwenden, bevorzugterweise von mindestens 200°C pro Minute. Die Sinterformteile können beispielsweise in kaltem Wasser oder Öl abgeschreckt werden.

Anschließend an Sinterung und/oder Nitridierung kann jede gewünschte Nachbehandlung, beispielsweise Lösungsglühen und Abschrecken in Wasser oder Öl oder heißisostatisches Pressen der Sinterformteile vorgenommen werden. Bevorzugterweise werden die Sinterformteile lösungsgeglüht, indem sie über eine Zeit von mindestens 5 Minuten, vorzugsweise mindestens 10 Minuten und höchstens 2 Stunden, vorzugsweise höchstens einer Stunde bei einer Temperatur von mindestens 1000°C, vorzugsweise mindestens 1100°C und höchstens 1250°C, vorzugsweise höchstens 1200°C unter Inertgas, beispielsweise unter Stickstoff und/oder Argon, wärmebehandelt werden und anschließend abgeschreckt werden, beispielsweise in kaltem Wasser.

Beispiele

Beispiel 1

- 5 Ein austenitischer Stahl, bestehend aus 20 Gew.-% Chrom, 4,9 Gew.-% Mangan, 0,4 Gew.-% Stickstoff, 0,15 Gew.-% Kohlenstoff, 0,2 Gew.-% Silicium, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, wurde durch Erschmelzen im Vakuum-Induktionsofen, Abgießen in Kokillen, Homogenisieren, Schmieden, Lösungsglühen
10 und Abschrecken von 1100°C hergestellt. Seine Streckgrenze betrug 509 MPa, seine Kerbschlagzähigkeit 240 J, und sein Lochfraßpotential in 22 % Natriumchloridlösung bei 23°C betrug 1250 mV.

Beispiel 2

- 15 Ein austenitischer Stahl, bestehend aus 21 Gew.-% Chrom, 8,5 Gew.-% Mangan, 0,55 Gew.-% Stickstoff, 0,15 Gew.-% Kohlenstoff, 0,2 Gew.-% Silicium, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, wurde durch Erschmelzen im Vakuum-Induktionsofen,
20 Abgießen in Kokillen, Homogenisieren, Schmieden, Lösungsglühen und Abschrecken von 1100°C hergestellt. Seine Streckgrenze betrug 610 MPa, seine Kerbschlagzähigkeit 250 J, und sein Lochfraßpotential in 22 % Natriumchloridlösung bei 23°C betrug 1260 mV.
- 25 Die Beispiele zeigen, dass der erfindungsgemäße Stahl die Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit typischer rostfreier Stähle, und bei weitaus höherer Korrosionsbeständigkeit auch die Festigkeit von niedrig- oder unlegierten, nicht rostfreien Stählen übertrifft.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Nickelarmer austenitischer Stahl, der Eisen und folgende Bestandteile enthält:
- 5
- Mangan: weniger als 9,0 Gew.-%;
Chrom: mindestens 16 und höchstens 22 Gew.-%;
Stickstoff: mehr als 0,30 und höchstens 0,70 Gew.-%;
10 Kohlenstoff: mehr als 0,08 und höchstens 0,30 Gew.-%; und
Silicium: weniger als 2,0 Gew.-%.
2. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er folgende Bestandteile enthält:
- 15
- Chrom: mindestens 20 und höchstens 22 Gew.-%; und
Kohlenstoff: mehr als 0,12 und höchstens 0,30 Gew.-%.
3. Stahl nach den Ansprüchen 1 oder 2, der zusätzlich enthält:
- 20
- Molybdän: weniger als 2,0 Gew.-%;
Kupfer: weniger als 2,0 Gew.-%; und/oder
Wolfram: weniger als 2,0 Gew.-%.
- 25 4. Stahl nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass er folgende Bestandteile enthält:
- 30
- Molybdän: weniger als 1,0 Gew.-%;
Kupfer: weniger als 1,0 Gew.-%; und/oder
Wolfram: weniger als 1,0 Gew.-%.
5. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Eisen, unvermeidbaren Verunreinigungen und folgenden Bestandteilen besteht:
- 35
- Mangan: weniger als 9,0 Gew.-%;
Chrom: mindestens 16 und höchstens 22 Gew.-%;
Nickel: weniger als 2,0 Gew.-%;
Stickstoff: mehr als 0,30 und höchstens 0,70 Gew.-%;
40 Kohlenstoff: mehr als 0,08 und höchstens 0,30 Gew.-%;
Silicium: weniger als 2,0 Gew.-%;
Molybdän: weniger als 2,0 Gew.-%;
Kupfer: weniger als 2,0 Gew.-%; und
Wolfram: weniger als 2,0 Gew.-%.
- 45

6. Stahl nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Eisen, unvermeidbaren Verunreinigungen und folgenden Bestandteilen besteht:
- | | | |
|----|--------------|--|
| | Mangan: | weniger als 9,0 Gew.-%; |
| 5 | Chrom: | mindestens 20 und höchstens 22 Gew.-%; |
| | Nickel: | weniger als 1,0 Gew.-%; |
| | Stickstoff: | mehr als 0,30 und höchstens 0,70 Gew.-%; |
| | Kohlenstoff: | mehr als 0,12 und höchstens 0,30 Gew.-%; |
| | Silicium: | weniger als 2,0 Gew.-%; |
| 10 | Molybdän: | weniger als 1,0 Gew.-%; |
| | Kupfer: | weniger als 1,0 Gew.-%; und |
| | Wolfram: | weniger als 1,0 Gew.-%. |
7. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass er lösungsgeglüht und anschließend kaltverformt ist.
- 15
8. Stahl nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass er lösungsgeglüht, kaltverformt und anschließend angelassen ist.
- 20
9. Pulverspritzgussmasse, enthaltend den in einem der Ansprüche 1 bis 6 definierten Stahl, einen stickstofffreien oder stickstoffärmeren Vorläufer dieses Stahls oder eine Mischung der Bestandteile des Stahls oder seines Vorläufers, in Pulverform, und einen thermoplastischen Binder.
- 25
10. Pulverspritzgussmasse nach Anspruch 9, bestehend aus:
- a) 40 bis 70 Vol.-% des in den Ansprüchen 1, 2 oder 3 definierten Stahls, eines stickstofffreien oder stickstoffärmeren Vorläufers dieses Stahls oder einer Mischung der Bestandteile des Stahls oder seines Vorläufers, in Pulverform mit einer mittleren Partikelgröße von mindestens 0,1 Mikrometer, und höchstens 100, bevorzugterweise höchstens 50 und in besonders bevorzugter Weise höchstens 20 Mikrometer;
- 30
- 35
- b) 30 bis 60 Vol.-% einer Mischung aus
- b1) 50 bis 100 Gew.-% eines Polyoximethylenhomo- oder -copolymerisats und
- 40
- b2) 0 bis 50 Gew.-% eines mit b1) nicht mischbaren Polymerisats, das sich thermisch ohne Rückstand entfernen lässt oder eine Mischung solcher Polymeren
- 45

als thermoplastischer Binder des Pulvers a), und

c) 0 bis 5 Vol.-% eines Dispergierhilfsmittels.

- 5 11. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus einem in den Ansprüchen 1 bis 6 definierten Stahl, umfassend die Verfahrensschritte Spritzguss der in den Ansprüchen 9 oder 10 definierten Spritzgussmasse, Entbinderung und Sinterung.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Entbinderung durch katalytische Entfernung des Binders durchführt.
- 15 13. Verfahren nach den Ansprüchen 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass man während oder nach der Sinterung den Stickstoffgehalt des Stahls durch Nitridierung einstellt.
- 20 14. Verwendung eines in den Ansprüchen 1 bis 8 definierten Stahls als Werkstoff für Gegenstände, die zumindest gelegentlich mit dem menschlichen oder tierischen Körper in Kontakt stehen.
- 15 15. Verwendung eines in den Ansprüchen 1 bis 8 definierten Stahls im Hoch- oder Tiefbau.
- 25 16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man den Stahl zur Herstellung lasttragender Bauteile verwendet.
- 30 17. Verwendung eines in den Ansprüchen 1 bis 8 definierten Stahls zur Herstellung von technischen Apparaten.
- 35 18. Verwendung eines in den Ansprüchen 1 bis 8 definierten Stahls als Werkstoff in der Verkehrstechnik.
19. Verwendung eines in den Ansprüchen 1 bis 8 definierten Stahls als Werkstoff im Maschinen- und Anlagenbau.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 00/04823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C22C38/38 C22C38/22 C22C38/20 C22C38/00 C22C38/44
C22C38/58 C22C1/04 B22F1/00 C21D6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22C B22F C21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 764 481 A (ALLEGHENY LUDLUM STEEL CORPORATION) 25 September 1956 (1956-09-25) claims 1-7 column 1, line 15 -column 11, line 75 ---	1-6, 15-19 7-14
A		
X	EP 0 896 072 A (UGINE SAVOIE SA ;USINOR (FR)) 10 February 1999 (1999-02-10) claims 1-10 page 1, line 1 - line 30 page 9 -page 10 ---	1-6, 14 7-13, 15-19
A		
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2000

Date of mailing of the international search report

26/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassi, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/04823

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 412 (C-0755), 6 September 1990 (1990-09-06) -& JP 02 156046 A (NIPPON STEEL CORP), 15 June 1990 (1990-06-15)	1-6
A	abstract	7-19
X	DE 858 568 C (GEBR. BÖHLER & CO. AKTIENGESELLSCHAFT) 8 July 1949 (1949-07-08) claims 1,2 page 1, line 1 -page 2, line 22	1-6
A	US 4 946 644 A (SCHUMACHER WILLIAM J ET AL) 7 August 1990 (1990-08-07) claims 1-10	1-19
A	EP 0 446 708 A (BASF AG) 18 September 1991 (1991-09-18) cited in the application claims 1-6	1,9-13
A	US 5 362 791 A (BLOEMACHER MARTIN ET AL) 8 November 1994 (1994-11-08) cited in the application claims 1-5	1,9-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04823

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2764481	A	25-09-1956	NONE	
EP 0896072	A	10-02-1999	FR 2766843 A AU 7733098 A BR 9802669 A CA 2243796 A CN 1213013 A JP 11092885 A US 6056917 A ZA 9806701 A	05-02-1999 11-02-1999 30-11-1999 29-01-1999 07-04-1999 06-04-1999 02-05-2000 04-02-1999
JP 02156046	A	15-06-1990	JP 1877768 C JP 5087584 B	07-10-1994 17-12-1993
DE 858568	C		NONE	
US 4946644	A	07-08-1990	NONE	
EP 0446708	A	18-09-1991	DE 4007345 A DE 59104108 D JP 5098306 A US 5198489 A	12-09-1991 16-02-1995 20-04-1993 30-03-1993
US 5362791	A	08-11-1994	DE 4021739 A DE 59105495 D EP 0465940 A JP 4247802 A	09-01-1992 22-06-1995 15-01-1992 03-09-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04823

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C22C38/38 C22C38/22 C22C38/20 C22C38/00 C22C38/44
C22C38/58 C22C1/04 B22F1/00 C21D6/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C22C B22F C21D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 764 481 A (ALLEGHENY LUDLUM STEEL CORPORATION) 25. September 1956 (1956-09-25)	1-6, 15-19
A	Ansprüche 1-7 Spalte 1, Zeile 15 - Spalte 11, Zeile 75 ---	7-14
X	EP 0 896 072 A (UGINE SAVOIE SA ;USINOR (FR)) 10. Februar 1999 (1999-02-10)	1-6, 14
A	Ansprüche 1-10 Seite 1, Zeile 1 - Zeile 30 Seite 9 - Seite 10 ---	7-13, 15-19
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassi, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 412 (C-0755), 6. September 1990 (1990-09-06) -& JP 02 156046 A (NIPPON STEEL CORP), 15. Juni 1990 (1990-06-15)	1-6
A	Zusammenfassung -----	7-19
X	DE 858 568 C (GEBR. BÖHLER & CO. AKTIENGESELLSCHAFT) 8. Juli 1949 (1949-07-08) Ansprüche 1,2 Seite 1, Zeile 1 -Seite 2, Zeile 22 -----	1-6
A	US 4 946 644 A (SCHUMACHER WILLIAM J ET AL) 7. August 1990 (1990-08-07) Ansprüche 1-10 -----	1-19
A	EP 0 446 708 A (BASF AG) 18. September 1991 (1991-09-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-6 -----	1,9-13
A	US 5 362 791 A (BLOEMACHER MARTIN ET AL) 8. November 1994 (1994-11-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5 -----	1,9-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. .tionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04823

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2764481	A	25-09-1956	KEINE		
EP 0896072	A	10-02-1999	FR	2766843 A	05-02-1999
			AU	7733098 A	11-02-1999
			BR	9802669 A	30-11-1999
			CA	2243796 A	29-01-1999
			CN	1213013 A	07-04-1999
			JP	11092885 A	06-04-1999
			US	6056917 A	02-05-2000
			ZA	9806701 A	04-02-1999
JP 02156046	A	15-06-1990	JP	1877768 C	07-10-1994
			JP	5087584 B	17-12-1993
DE 858568	C		KEINE		
US 4946644	A	07-08-1990	KEINE		
EP 0446708	A	18-09-1991	DE	4007345 A	12-09-1991
			DE	59104108 D	16-02-1995
			JP	5098306 A	20-04-1993
			US	5198489 A	30-03-1993
US 5362791	A	08-11-1994	DE	4021739 A	09-01-1992
			DE	59105495 D	22-06-1995
			EP	0465940 A	15-01-1992
			JP	4247802 A	03-09-1992